

## CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

Publication number: JP9211866 (A)

Also published as:

Publication date: 1997-08-15

JP3239772 (B2)

Inventor(s): WATANABE SATOSHI; WATANABE OSAMU; NAGURA SHIGEHIRO; ISHIHARA TOSHINOBU +

Applicant(s): SHINETSU CHEMICAL CO +

Classification:

- international: G03F7/004; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/004; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; G03F7/004; H01L21/027

- European:

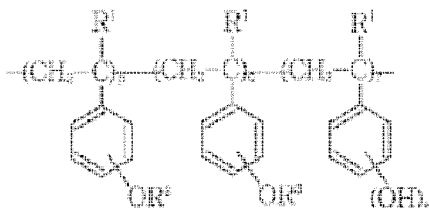
Application number: JP19960266776 19960917

Priority number(s): JP19960266776 19960917; JP19950287944 19951009; JP19950287945 19951009; JP19950337900 19951201; JP19950337901 19951201

Abstract of JP 9211866 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material having high sensitivity to high energy beams such as far UV, electron beams or X-rays, capable of forming a pattern by development with an aq. alkali soln. and fit for a fine working technique.

SOLUTION: This resist material contains an org. solvent, a high molecular compd. having a wt. average mol.wt. of 3,000-300,000 represented by the formula, an acid generating agent and a dissolution controlling agent. In the formula, R<1> is H or CH<sub>3</sub>, each of R<2> and R<3> is an acid-unstable group, 0.02<=p/(p+q+r)<=0.5, 0.01<=q/(p+q+r)<=0.3, 0<(p+q)/(p+q+r)<=0.8 and (a) is 1-3.



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-211866

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 34 頁)

(21)出願番号	特願平8-266776	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成8年(1996)9月17日	(72)発明者	渡辺 聡 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-287944	(72)発明者	渡辺 修 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(32)優先日	平7(1995)10月9日	(72)発明者	名倉 茂広 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平7-287945		
(32)優先日	平7(1995)10月9日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平7-337900		
(32)優先日	平7(1995)12月1日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

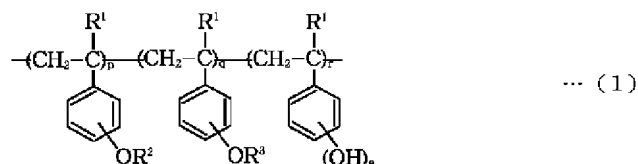
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト材料

(57)【要約】

【課題】 遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学増幅ポジ型レジスト材料を得る。

【解決手段】 (A)有機溶剤、(B)ベース樹脂とし



(R<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は酸不安定基である。  
0.02 ≤ p / (p+q+r) ≤ 0.5、0.01 ≤ q

て下記一般式(1)で示され、重量平均分子量が3,000~300,000である高分子化合物、(C)酸発生剤、(D)溶解制御剤を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

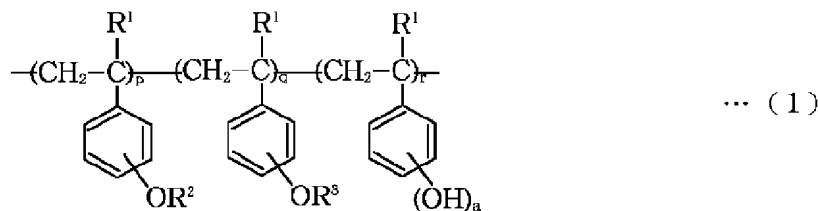
【化1】

／(p+q+r) ≤ 0.3、0 < (p+q) / (p+q+r) ≤ 0.8、aは1~3である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として下記一般式(1)で示される線



(但し、式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに異なる酸不安定基である。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は正数で、 $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$ 、 $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$ を満足する数である。 $a$ は1～3の正数である。)

(C) 酸発生剤を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項2】 更に、(D) 溶解制御剤を配合した請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 (D) 成分の溶解制御剤が、分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物である請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 (D) 成分の溶解制御剤が、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性

り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～300,000である高分子化合物

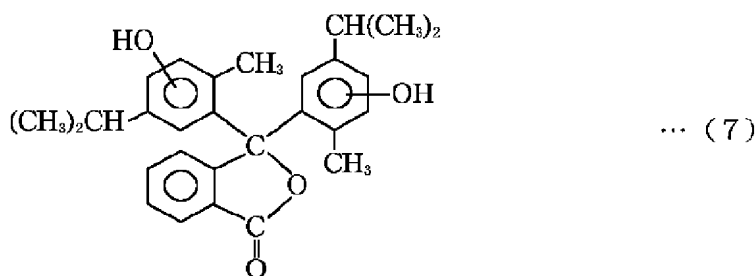
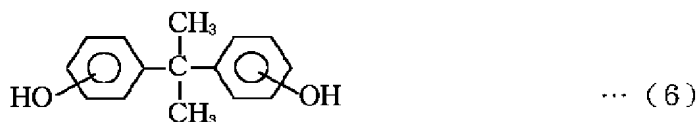
【化1】

水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物である請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

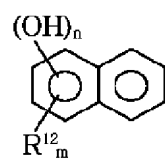
【請求項5】 (D) 成分の溶解制御剤として、分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物と、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物とを併用した請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物が、下記一般式(6)～(16)で示される化合物から選ばれる1種又は2種以上である請求項3又は5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

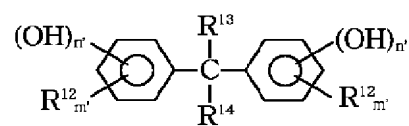
【化2】



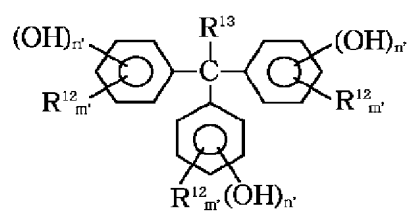
【化3】



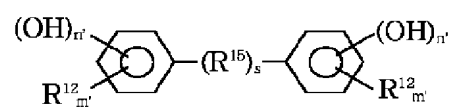
... ( 8 )



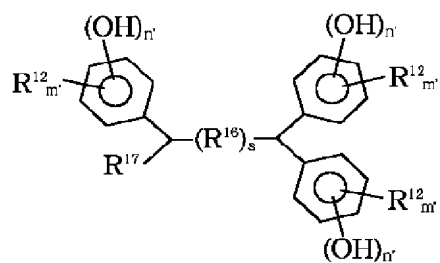
... ( 9 )



... ( 1 0 )

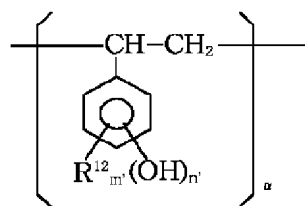


... ( 1 1 )

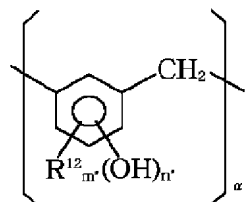


... ( 1 2 )

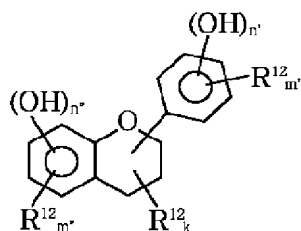
【化 4 】



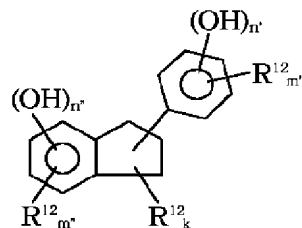
… (13)



… (14)



… (15)



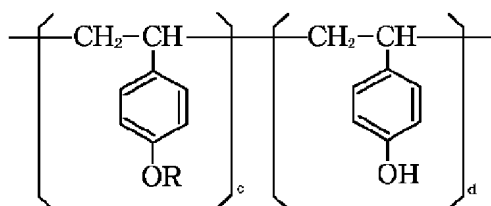
… (16)

(但し、式中 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{14}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{18})_s-COOH$ であり、 $R^{15}$ は $-(CH_2)_t-$  ( $t=2\sim 10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{16}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{17}$ は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 $R^{18}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で

ある。また、 $k$ は0～5の整数であり、 $s$ は0又は1である。 $m$ 、 $n$ 、 $m'$ 、 $n'$ 、 $m''$ 、 $n''$ はそれぞれ $m+n=8$ 、 $m'+n'=5$ 、 $m''+n''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$ は式(13)、(14)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【請求項7】 重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物が、下記一般式(17)で示される繰り返し単位を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上である請求項4又は5記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【化5】

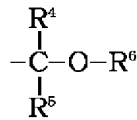


… (17)

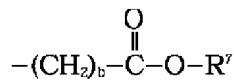
(但し、式中 $R$ は酸不安定基を示し、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ

$0 \leq c / (c + d) \leq 0.6$ を満足する数である。)

【請求項8】 上記一般式(1)中、 $R^2$ が下記一般式(2)で示される基であり、 $R^3$ が下記一般式(3)で示される基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフ



…(2)



…(3)

(但し、式中 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $R^6$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。また、 $R^7$ は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $b$ は0又は1である。)

【請求項9】  $R^2$ がアルコキシアルキル基及び $R^3$ がtert-ブトキシカルボニル基である請求項8記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、(F)添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項11】 ベース樹脂が1.0～1.5の分子量分布を有する単分散ポリマーである請求項1乃至10のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項12】 (C)成分の酸発生剤がオニウム塩である請求項1乃至11のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線、電子線、X線などの高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学増幅ボジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光では、およそ0.5 $\mu$ mのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階まできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.3 $\mu$ m以下の加工

ラニル基又はトリアルキルシリル基である請求項1乃至7のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【化6】

も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0004】近年開発された酸を触媒とした化学増幅ボジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0005】このような化学増幅ボジ型レジスト材料としては、アルカリ可溶性のベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、及びベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。

【0006】例えば、特開昭62-115440号公報にはポリ-p-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報に分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0007】更に、特開平6-100488号公報にはポリ[3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

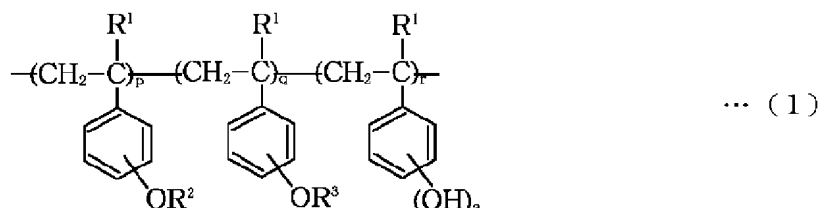
【0008】しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、単一の酸不安定基を有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になりやすく、一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという

欠点を有したり、感度及び解像度が満足できるものでないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、これら問題の改善が望まれる。

【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法で得られる下記一般式(1)で示され



(但し、式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに異なる酸不安定基である。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は正数で、 $0.02 \leq p / (p + q + r) \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq q / (p + q + r) \leq 0.3$ 、 $0 < (p + q) / (p + q + r) \leq 0.8$ を満足する数である。 $a$ は1～3の正数である。)

【0012】ここで、上記一般式(1)の高分子化合物は、フェノール性水酸基の一部が2種類の酸不安定基で保護されているものである。このような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、特に2種類の異種酸不安定基として、 $\text{R}^2$ が上記一般式(2)で示されるエトキシエチル基、エトキシプロピル基、ブトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基と、 $\text{R}^3$ が下記一般式(3)で示される $t$ -ブトキシカルボニル基( $t$ -BOC基)等のようにカルボニル基を有する基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基又はトリアルキルシリル基の場合、そのレジスト材料は、 $\text{R}^5$ のカルボニル基等の酸不安定基によるアルカリ溶解阻止性と $\text{R}^4$ のアルコキシアルキル基による脱離容易性等という各酸不安定基がそれぞれ有するレジスト材料としての長所を各酸不安定基が単独で導入された場合に生じる欠点を互いに補い合いつつ引き出すことができる。

る繰返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物が化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として有効で、この高分子化合物と酸発生剤と有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料、より好適にはこれに更に溶解制御剤を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度が増大し、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

【0011】

【化7】

【0013】

【化8】



(但し、式中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $\text{R}^6$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。また、 $\text{R}^7$ は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $b$ は0又は1である。)

【0014】即ち、上記一般式(2)で示されるアルコキシアルキル基単独の場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT-トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るとい

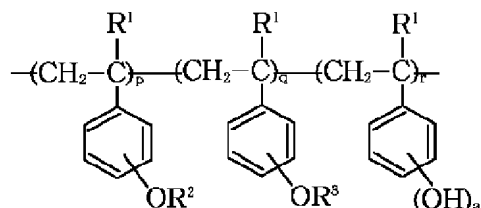
う欠点と、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点とを有するものとなる。

【0015】一方、上記高分子化合物のフェノール性水酸基を例えば $t$ -BOC基のみで保護し、それをレジスト材料に配合した場合、アルカリ溶解阻止性は良く、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い

酸を存在させる必要があり、そのような酸を使用すると上述したようにT-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0016】このような高分子化合物に対して、上述したようにフェノール性水酸基を性質の異なる2種類の酸不安定基で保護した高分子化合物を用いたレジスト材料は、それぞれの酸不安定基の長所を失うことなく、互いの欠点を補うものである。

【0017】更に、溶解制御剤を配合した場合、レジスト膜の溶解コントラストが高められ、特に露光後の溶解速度が増大する。即ち、上記溶解制御剤を添加すると、一般式(1)のベース樹脂、酸発生剤とよく相溶し、酸発生剤の分散性を増し、マトリックスを高密度化し、露光後に発生する酸の移動を均一化してコントロールすることによって、解像性、矩形性を向上する。また、露光、加熱、現像のパターンニングプロセスにおいて、未露光部では、マトリックスであるアルカリ可溶性樹脂の溶解速度が抑制され、露光部では、マトリックスであるアルカリ可溶性樹脂の酸不安定基が分解されることからアルカリ水溶液に対する溶解速度が促されて、アルカリ水溶液の膜中への浸透が大きくなり、上記溶解制御剤が急速に溶解することにより、まだ十分に溶解していない



... (1)

(但し、式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに異なる酸不安定基である。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は正数で、 $0.02 \leq p / (p + q + r) \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq q / (p + q + r) \leq 0.3$ 、 $0 < (p + q) / (p + q + r) \leq 0.8$ を満足する数である。 $a$ は1~3の正数である。)

【0021】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料は、(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂、(C)酸発生剤を主成分とするレジスト材料中に(D)溶解制御剤を配合するものである。

【0022】ここで、(A)有機溶剤としては、(B)~(D)成分の酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコー

ルアルカリ可溶性樹脂をブロック的にアルカリ水溶液に放出するため、見かけ上のアルカリ溶解は急速に高まる。

【0018】これらのことから、上記一般式(1)の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ボジ型レジスト材料は、T-トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学増幅ボジ型レジスト材料となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0019】従って、本発明は、

(I)(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰返し単位を有し、重量平均分子量が3,000~30,000である高分子化合物

(C)酸発生剤を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料、及び

(II)更に、(D)溶解制御剤を配合した上記(I)記載の化学増幅ボジ型レジスト材料を提供する。

【0020】

【化9】

ルジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールが好ましく使用される。

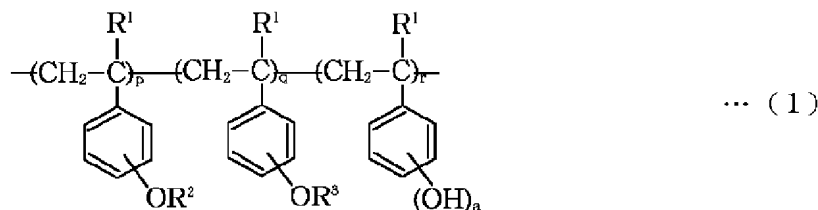
【0023】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。200部より少ないと相溶性が低下し、成膜性に劣る場合が生じ、1,000部を超えるとレジスト膜を形成した場合に薄膜になり、使用に供し得ない場合が生じる。

【0024】本発明の(B)ベース樹脂は、下記一般式(1)で示される各単位を有する共重合体である。

【0025】

【化10】





【0026】上記式(1)において、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基である。また、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに異なる酸不安定基であり、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に $\text{R}^2$ が下記式(2)で示される基であり、 $\text{R}^3$ が下記式(3)で示される基、テトラヒドロピラニル基、



(但し、式中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $\text{R}^6$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。また、 $\text{R}^7$ は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $b$ は0又は1である。)

【0028】なお、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ so-ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を例示でき、環状のアルキル基としては、シクロヘキシル基等を例示することができる。

【0029】ここで、上記式(2)で表される酸不安定基として、具体的には、例えばメトキシエチル基、エトキシエチル基、 $n$ -プロポキシエチル基、 $i$ so-プロポキシエチル基、 $n$ -ブトキシエチル基、 $i$ so-ブトキシエチル基、 $tert$ -ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等が挙げられ、上記式(3)の酸不安定基として、例えば $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリ- $tert$ -ブチルジメチルシリル基などの各アルキル基の炭素数が1～6のものが挙げられる。これらの中でも、本発明の高分子化合物をベース樹脂として配合したレジスト材料の特性を考慮すると、上記式(1)で示される高分子化合物の2種類の酸不安定基としては、 $\text{R}^2$ として上記式(2)で示されるアルコキシアルキル基と $\text{R}^3$ として $tert$ -ブトキシカルボニル基とを組み合わせることが望ましい。

【0030】また、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ はそれぞれ正数で、0.

テトラヒドロフラニル基又はトリアルキルシリル基であることが好ましい。

【0027】

【化11】

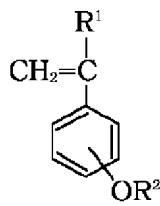
$0.2 \leq p / (p + q + r) \leq 0.5$ 、好ましくは $0.04 \leq p / (p + q + r) \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq q / (p + q + r) \leq 0.3$ 、好ましくは $0.05 \leq q / (p + q + r) \leq 0.25$ 、 $0 < (p + q) / (p + q + r) \leq 0.8$ 、好ましくは $0.07 \leq (p + q) / (p + q + r) \leq 0.5$ を満足する数である。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ のいずれかが0となり、上記式(1)の高分子化合物がいずれかの単位を含まない構造となると、アルカリ溶解速度のコントラストが少なくなり、解像度が悪くなる。 $p$ の全体( $p + q + r$ 、以下同様)に対する割合が0.02未満、 $q$ の全体に対する割合が0.01未満であるとそれぞれの酸不安定基の長所を引き出すことができなくなり、 $p$ の全体に対する割合が0.5を超えたり、 $p$ と $q$ との全体に対する合計割合が0.8を超えると、高分子化合物のガラス転移温度が下がり、耐熱性が悪くなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。更に、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。なお、上記式(1)の $a$ は1～3の正数である。

【0031】本発明のベース樹脂において、上記酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0032】本発明のベース樹脂は、それぞれ重量平均分子量(測定法は後述のとおりである)が3,000～300,000、好ましくは3,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、30

0,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなってしまふ。

【0033】更に、本発明のベース樹脂においては、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があります、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合があります。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いこと

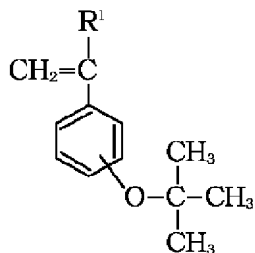


(但し、式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、aは上記と同様の意味を示す。)

【0036】更に、特にパターンルールが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分散の高分子化合物であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得るには、上記ラジカル重合で重合した広い分子量分布を持ったポリマーを分別して分子量分布が1.0~1.5のものを得ることにより単分散とする。

【0037】具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使うことができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40℃~90℃の有機過酸化物(例えばラウロイルパーオキサイド等)がより好適に用いられる。

【0038】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶



(但し、式中R<sup>1</sup>は上記と同様の意味を示す。)

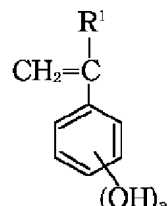
【0042】ここで、単分散の高分子化合物を得るには、一般的に上記それぞれのモノマーを用いてラジカル重合で単分散とする方法の他に、付加重合で単分散とする方法とが採用できるが、前者の方法による単分散は工程が複雑となるため、後者の付加重合で単分散とする方法が好適に用いられる。但し、共重合体の中では付加重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル重合が好適

から、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0~1.5、特に1.0~1.3と単分散であることが好ましい。

【0034】本発明のベース樹脂は、下記式のモノマーを使用してラジカル重合の常法に従い製造することができる。

【0035】

【化12】



媒(例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等)やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10~50重量%が好ましい。

【0039】ラジカル重合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20℃から50℃高い温度で3~10時間反応させることが好ましい。

【0040】また、本発明の高分子化合物は、下記構造式(4)で示されるモノマーをラジカル重合又は付加重合(リビングアニオン重合)させた後、加水分解し、更に加水分解によって生じた水酸基を部分的に例えば上記式(2)の第1の酸不安定基及び上記式(3)の第2の酸不安定基で化学反応により保護することによって製造することができる。

【0041】

【化13】

... (4)

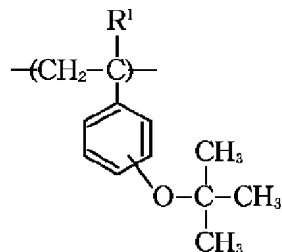
に用いられる共重合体もある。

【0043】本発明のベース樹脂を上記式(4)のモノマーを用いてラジカル重合で製造する場合は、上述のラジカル重合と同様の方法で行うことができる。

【0044】一方、本発明のベース樹脂を、上記式(4)のモノマーを用いてリビングアニオン重合で製造する場合、公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を

得るには、リビングアニオン重合開始剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えば *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、 $\alpha$ -メチルスチレンテトラマジナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン重合開始剤の添加量は、設計分子量(=モノマー重量/開始剤のモル数)の関係から計算される。

【0045】上記モノマーのリビングアニオン重合は、一般に有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特にテトラヒドロフランを使用することが好ましい。



... (5)

(但し、式中 $R^1$ は上記と同様の意味を示す。)

【0049】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100%反応し、分子量を適宜調節することができるので、得られたポリマーの分子量分布が単分散( $M_w/M_n=1.0\sim 1.5$ )となり得るものである。

【0050】なお、ここで、重量平均分子量( $M_w$ )は、使用したモノマーの重量と開始剤のモル数(分子数)から容易に計算でき、光散乱法により測定することができる。また、数平均分子量( $M_n$ )は膜浸透圧計を用いて測定できる。更に、分子構造は赤外吸収(IR)スペクトル及び $^1H$ -NMRスペクトルによって容易に確認する事ができ、分子量分布の評価はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって行うことができる。

【0046】重合に供するモノマーの濃度は1~30重量%が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが望ましい。反応温度は $-78^{\circ}C$ から使用する反応溶液の沸点温度まで自由任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では $-78^{\circ}C\sim 0^{\circ}C$ 、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0047】重合反応は約10分~7時間とすることができ、この反応によって下記一般式(5)で示される繰返し単位を有するポリマーを得ることができる。なお、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルプロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

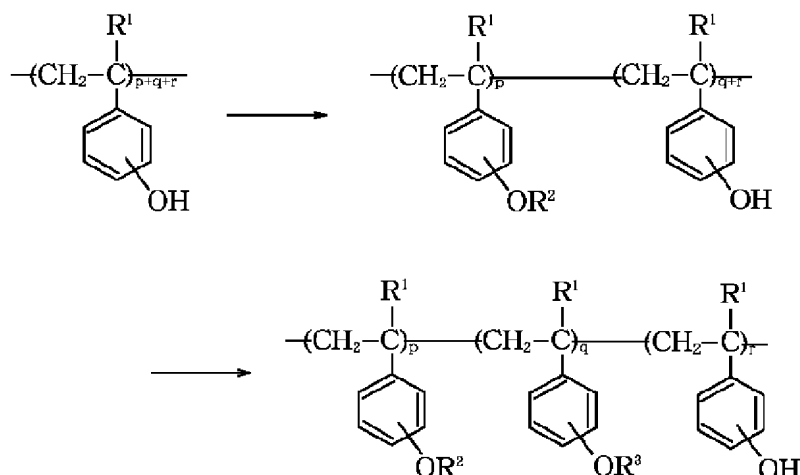
【0048】

【化14】

【0051】更に、本発明では、上記方法によって得られ、好ましくは重量平均分子量が3,000~300,000で、分子量分布が1.0~1.5である上記式(5)のポリマーの*tert*-ブチル基を加水分解して下記式で示されるポリヒドロキシスチレン類を得た後、下記式に示すように加水分解により生じた水酸基の一部を上記 $R^2$ 、 $R^3$ で示される酸不安定基で順次保護することにより、目的とする単分散(即ち、分子量分布が1.0~1.5)であり、上記重量平均分子量(即ち、3,000~300,000)を有する下記式で示す高分子化合物を得ることができる。

【0052】

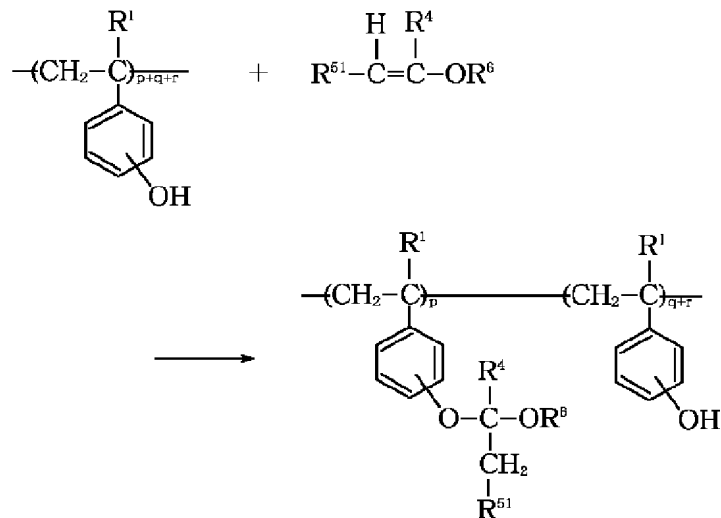
【化15】



(但し、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は上記と同様の意味を示す。)

【0053】即ち、上記式(5)の化合物において、その水酸基の保護基であるtert-ブチル基を加水分解させる場合は、ジオキサン、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、水等の混合溶媒中で塩酸、臭化水素酸等の酸を適量滴下することによって容易に行うことができる。このような方法によれば、反応中に高分子化合物の主鎖が切断されたり、分子間に架橋反応が起こることがないので、容易に分子量分布が制御された水酸基を有するポリヒドロキシスチレン誘導体を得ることができる。

【0054】また、酸不安定基 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ による保護は、



(但し、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ は上記と同様の意味であり、 $\text{R}^{51}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)

【0057】ここで、上記エーテル化合物としては、ビニルエーテル、プロペニルエーテル等を挙げることができる。この反応は、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド等の溶媒の存在下で行

上記のように水酸基の保護基を加水分解により脱離した後、酸不安定基 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ を化学反応により導入することにより行うことができる。

【0055】この反応は、特に $\text{R}^2$ がアルコキシアルキル基である高分子化合物を得る場合に有効である。このアルコキシアルキル化反応は、酸を触媒として下記式で示されるエーテル化合物のビニル基に上記式のポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を付加することにより、下記式で示すようにポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部(全水酸基1モルに対して $p$ モルの割合)をアルコキシアルキル基で保護するものである。

【0056】

【化16】

うことが好ましく、また酸としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が用いられ、その使用量は反応するポリヒドロキシスチレンの全水酸基1モルに対して0.1～10モル%であることが好ましい。反応温度は室温～60℃が好ましく、反応時間は通常1～20時間である。

【0058】なお、上記ポリヒドロキシシチレンの水酸基の一部をメトキシメチル化する場合は、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒の存在下にNaH等の水素化アルカリとクロロメチルエーテル等のハロメチルエーテルとをポリヒドロキシシチレンに反応させることが好ましい。この場合、水素化アルカリの使用量は反応するポリヒドロキシシチレンの全水酸基1モルに対して、所定のメトキシメチル基が導入される量であることが好ましい。反応温度は0～50℃が好ましく、反応時間は通常1～20時間である。

【0059】このようにアルコキシアルキル化反応を行った後は、酸不安定基R<sup>3</sup>の導入のためにtert-ブトキシカルボニル化反応、tert-ブトキシカルボニルメチル化反応等を行う。

【0060】ここで、tert-ブトキシカルボニル化反応は、ピリジン、テトラヒドロフラン等の溶媒中で上記部分アルコキシアルキル化ポリヒドロキシシチレンと二炭酸ジ-tert-ブチルとを反応させることにより行うことができる。この場合、二炭酸ジ-tert-ブチルは上記式のポリヒドロキシシチレンの全水酸基1モルに対してtert-ブトキシカルボニル基がqモル導入される量で使用する。反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常30分～4時間である。

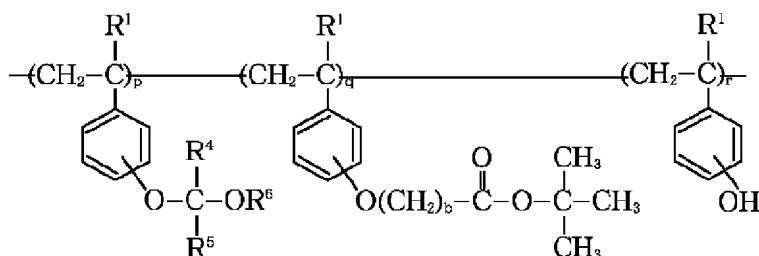
【0061】また、tert-ブトキシカルボニルメチル化反応は、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒中で上記部分アルコキシアルキル化ポリヒド

ロキシシチレンにカリウム-tert-ブトキシドとtert-ブトキシカルボニルメチルブROMAIDとを反応させることにより行うことができる。この場合、カリウム-tert-ブトキシドの使用量は上記式のポリヒドロキシシチレンの全水酸基1モルに対してtert-ブトキシカルボニルメチル基がqモル導入される量である。また、tert-ブトキシカルボニルメチルブROMAIDの使用量はカリウム-tert-ブトキシドと等モルで、反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常20分～10時間である。

【0062】更に、テトラヒドロピラニル化反応はテトラヒドロフラン中でジヒドロピランと反応させることにより行うことができ、テトラヒドロフラン化反応はテトラヒドロフラン中でジヒドロフランと反応させることにより行うことができる。トリアルキルシリル化反応はイミダゾール存在下、トリアルキルシリルクロライドとの反応により行うことができる。これらの場合、反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常1～5時間である。

【0063】これらのうち、特にこの方法ではtert-ブトキシカルボニル基又はtert-ブトキシカルボニルメチル基の導入がよく、これによって下記一般式で示される高分子化合物を得ることができる。

【0064】  
【化17】



(但し、式中R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>、p、q、r、bは上記と同様である。)

【0065】本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料の(C)酸発生剤としては、例えばオニウム塩、スルホン酸エステル誘導体、ジアゾスルホン酸誘導体等が挙げられるが、本発明の場合、ベース樹脂中にアルコキシアルキル等の基を有するためガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低下し易く、これを防ぐためには、これらの中でも酸発生効率が高く、溶解阻止効果が大いオニウム塩が特に好ましい。

【0066】(C)成分の酸発生剤としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨード

ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、

トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル  
 (2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トル  
 エンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシク  
 ロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホ  
 ン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスル  
 ホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメ  
 タンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウ  
 ム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニル  
 スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-ter  
 tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ  
 ス(p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)  
 スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス  
 (p-ジメチルアミノフェニル)(p-tert-ブト  
 キシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスル  
 ホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)(p-  
 ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、p-トルエン  
 スルホン酸(p-tert-ブトキシカルボニルメトキ  
 シフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエン  
 スルホン酸トリス(p-tert-ブトキシカルボニルメ  
 トキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン  
 酸ビス(p-ジメチルアミノフェニル)(p-tert-  
 ーブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスル  
 ホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)(p-  
 ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、p-トルエン  
 スルホン酸(m-tert-ブトキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(m-  
 tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、  
 p-トルエンスルホン酸トリス(m-tert-ブトキ  
 シフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸  
 (m-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(m-テ  
 トラヒドロピラニルオキシフェニル)フェニルスルホ  
 ニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(m-テトラヒド  
 ロピラニルオキシフェニル)スルホニウム、p-トル  
 エンスルホン酸(p-テトラヒドロピラニルオキシフェ  
 ニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン  
 酸ビス(p-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)フェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-  
 テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウ  
 ム、p-トルエンスルホン酸(p-テトラヒドロフラ  
 ニルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トル  
 エンスルホン酸ビス(p-テトラヒドロフラニルオキシ  
 フェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスル  
 ホン酸トリス(p-テトラヒドロフラニルオキシフェ  
 ニル)スルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸  
 (p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスル  
 ホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ビス(p-  
 tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、  
 ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス(p-ter

t-ブトキシフェニル)スルホニウム、10-カンファ  
 ースルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフ  
 ェニルスルホニウム、10-カンファースルホン酸ビス  
 (p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニ  
 ユム、10-カンファースルホン酸トリス(p-ter  
 tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、  
 2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエン  
 スルホニル)プロパン、2-iso-プロピルカルボニル  
 -2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケ  
 トスルホン誘導体、ビス(ベンゼンスルホニル)ジア  
 ズメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジア  
 ズメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジア  
 ズメタン等のジアズメタン誘導体、ジフェニルジ  
 スルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジ  
 スルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジ  
 ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジ  
 ニトロベンジル等のニトロベ  
 ンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリ  
 ス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリ  
 ス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベン  
 ゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニル  
 オキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導  
 体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタル  
 イミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-  
 2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、  
 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-  
 イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-  
 イルスルホネート誘導体等が挙げられるが、  
 トリフルオロメタンスルホン酸トリフェ  
 ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスル  
 ホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスル  
 ホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)ス  
 ルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリ  
 フェニルスルホニウム、p-トルエンスル  
 ホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸  
 トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホ  
 ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸  
 (p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
 ニル)ジフェニルスルホニウム、トリフル  
 オロメタンスルホン酸ビス(p-ジメチルア  
 ミノフェニル)(p-tert-ブトキシフェニル)  
 スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリ  
 ス(m-tert-ブトキシフェニル)スルホニウ  
 ム、p-トルエンスルホン酸トリス(m-テ  
 トラヒドロピラニルオキシフェニル)スル  
 ホニウム、ペンタフルオロベンゼンスル  
 ホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)  
 スルホニウム、10-カンファースルホン酸  
 (p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルス  
 ルホニウムなどが好ましく用いられる。

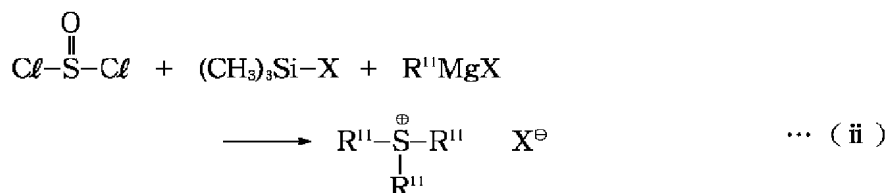
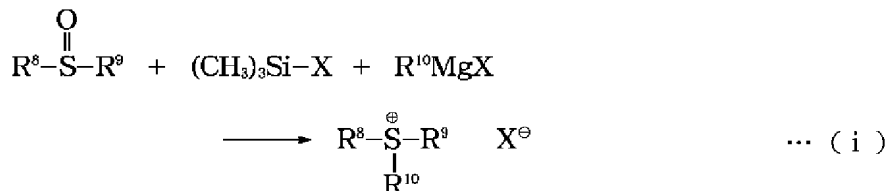
【0067】なお、上記酸発生剤は、その1種を単独  
 又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0068】ここで、オニウム塩としては、下記反応式(i)又は(ii)に従って合成し、精製したものが、レジスト材料に配合した場合、感度変化、パーティクル発生等の貯蔵安定性低下の問題を解決する点から好ましい。即ち、下記反応式(i)、(ii)の方法は、アル

カリ性反応液中での直接合成であることから、上記問題点の原因となる酸性不純物の混入がなく、このため6か月以上貯蔵しても十分な安定性を有するものである。

【0069】

【化18】



(式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は非置換又は置換芳香族基を示す。Xはスルホネート誘導体を示す。)

【0070】なお、酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して1～20部、特に2～10部が望ましい。

【0071】本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料には、更に(D)溶解制御剤を配合する。

【0072】ここで、溶解制御剤としては、

(D)-1：分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物、及び

(D)-2：重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する

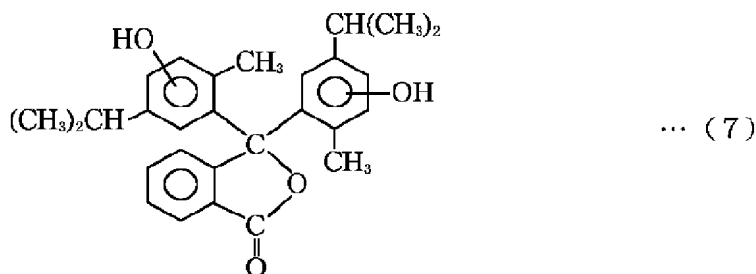
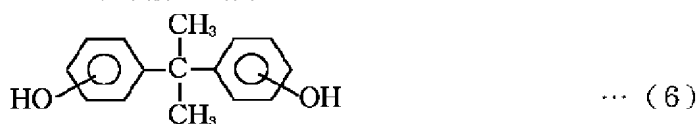
化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物が好適に用いられる。この場合、

(D)-1の溶解制御剤のみを用いても、(D)-2の溶解制御剤のみを用いても、或いは(D)-1の溶解制御剤と(D)-2の溶解制御剤とを組み合わせ用いてもよい。

【0073】ここで、(D)-1の溶解制御剤において、分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物としては、下記一般式(6)～(16)で示されるものを例示することができる。

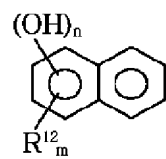
【0074】

【化19】

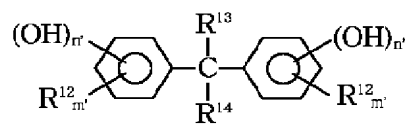


【0075】

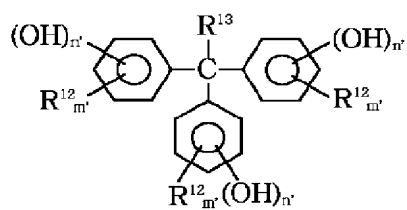
【化20】



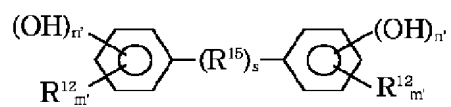
... ( 8 )



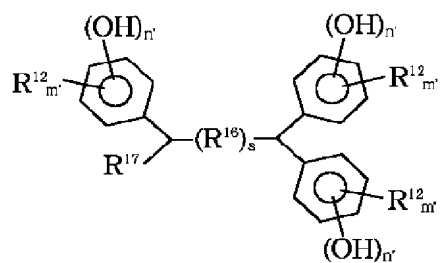
... ( 9 )



... ( 1 0 )



... ( 1 1 )

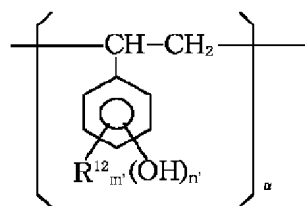


... ( 1 2 )

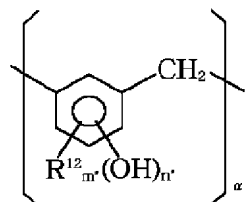
【 0 0 7 6 】

【 化 2 1 】

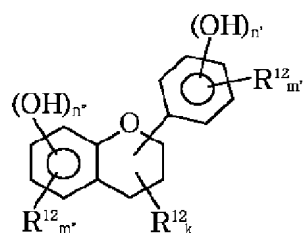




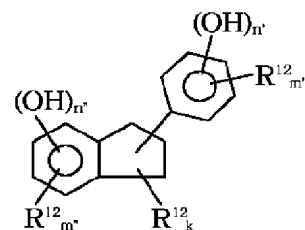
… (13)



… (14)



… (15)



… (16)

(但し、式中 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{14}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{18})_s-COOH$ であり、 $R^{15}$ は $-(CH_2)_t-$  ( $t=2\sim 10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{16}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{17}$ は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 $R^{18}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 $k$ は0～5の整数であり、 $s$ は0又は1である。 $m$ 、 $n$ 、 $m'$ 、 $n'$ 、 $m''$ 、 $n''$ はそれぞれ $m+n=8$ 、 $m'+n'=5$ 、 $m''+n''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$ は式(13)、(14)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

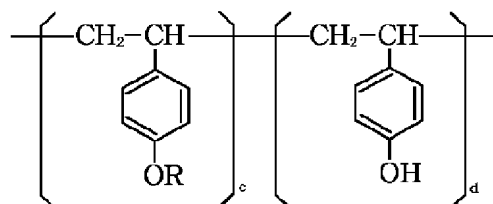
【0077】上記式中 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{14}$ としては、例えば $R^{12}$ 、 $R^{13}$ と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2$ 、 $COOH$ 、 $R^{15}$ としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{16}$ としては、例えばメチレン基、あるいは $R^{15}$ と同様なもの、 $R^{17}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0078】ここで、(D)-1の溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(2)、一般式(3)で示される基、*tert*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、 $\beta$ -ケトアルキル基等が挙げられる。

【0079】なお、(D)-1の溶解制御剤において、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の10%以上、好ましくは30%以上であり、10%に満たないと主にエ

ッジラフネスが発生する。また、その上限は100%、より好ましくは80%である。

【0080】一方、(D)-2の溶解制御剤において、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による部分置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0%を超え60%以下、好ましくは0%を超え40%以下である。0%の場合、十分な溶解制御効果が得られず、60%を超えるとポリマー間で相分離が起きて相溶性がなくなる。



… (17)

(但し、式中Rは酸不安定基を示し、c、dはそれぞれ  $0 \leq c / (c + d) \leq 0.6$  を満足する数である。)

【0083】ここで、上記(D)-2の溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(2)で示されるアルコキシアルキル基、上記一般式(3)で示されるカルボニル基を有する基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアルキシルシリル基、更にβ-ケトアルキル基等が挙げられる。

【0084】なお、上記のような(D)溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0085】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し3~50部、好ましくは3~30部であり、1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。配合量が3部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0086】更に、本発明のレジスト材料には、(E)塩基性化合物を配合することができる。

【0087】この塩基性化合物(E)は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度の改善性やパターンプロファイルの改善性等を向上することができる。このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン、混成アミン、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体等が挙げられる。

【0088】具体的には、第1級の脂肪族アミンとして、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピ

【0081】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(17)で示される繰り返し単位を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0082】

【化22】

ルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン等が例示され、第2級の脂肪族アミンとして、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジメチルメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。第3級の脂肪族アミンとして、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。

【0089】また、混成アミンとして、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン等が例示される。芳香族、複素環アミン類の具体例としては、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジニトロアニリン等)、トルイジン誘導体(例えば、トルイジン、N,N-ジメチルトルイジン等)、キノリン、アミノ安息香酸、N-フェニルフェニルトリルアミン、N-メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、メチルピロール、ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、

ピラゾール誘導体、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N-メチルピロリドン、N-メチルピロリジン等）、ピロリン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、5-ブチル-2-メチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジニルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン等）、ピペリジン誘導体、ピリミジン誘導体、プリン誘導体、キノリン誘導体、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、ニコチン酸アミド誘導体、アデノシン誘導体、アデニン誘導体、チアベンゾール、ジアミノスルホンなどが例示される。

【0090】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物として、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニンなどが例示され、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物として、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、チアミンナフタリンジスルホン酸塩、ピリジンスルホン酸、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、1-アミノブタン-2-ジオール、1-アミノプロパン-3-オール、1-アミノブタン-2-ジオールなどが例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンザアミド等が例示される。

【0091】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0092】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるための界面活性剤、基板よりの乱反射の影響を少なくするための吸光性材料などを添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0093】この場合、界面活性剤としては、パーフル

オロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物などが挙げられ、吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。

【0094】本発明のポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー上へスピニングし、0.5~2.0 $\mu$ mに塗布して80~120℃でプリベークした後、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線を照射して露光後、70~120℃で30~200秒ポストエクスポージャベーク（PEB）し、次いでアルカリ水溶液で現像することにより行うことができる。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0095】

【発明の効果】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザーに感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、高解像性を有し、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できるものであり、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0096】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0097】〔合成例1〕フラスコに0.5gのラウリルパーオキサイド、10gのp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、28gのp-1-エトキシエトキシスチレン、62gのp-ビニルフェノール、アセトン1,000mlを仕込んだ後、フラスコを窒素置換し、この混合液を90℃で5時間反応させて重合反応を行った。重合反応終了後、得られたポリマーをメタノールで洗浄し、乾燥させたところ、90gの粉末固体が得られた。得られた粉末固体は下記示性式Poly1で示されるポリマーであり、収率は90%であった。このポリマーの重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）は表1に示す通りであり、<sup>1</sup>H-NMRにて分析したところ、5.3ppmにアルコキシアルキル基由来のメチレンのピーク、1.5ppmにt-BOC基由来のピークが観察された。また、<sup>1</sup>H-NMRの積分比より算出した結果、p-1-エトキシエトキシスチレン

単位(p)、p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン単位(q)、p-ビニルフェノール単位(r)の組成比は表1に示す通りであった。

【0098】〔合成例2、3〕合成例1において、p-1-エトキシエトキシシスチレンに代えて、p-1-メトキシエトキシシスチレン(合成例2)、p-1-n-ブトキシエトキシシスチレン(合成例3)を使用した以外は合成例1と同様な方法によりP<sub>01y2</sub>、3を得た。

【0099】得られたポリマーの構造は下記示性式P<sub>01y2</sub>、3の通りであり、それぞれの重量平均分子量、分子量分布は表1に示す通りであった。

【0100】〔合成例4〕

単分散のポリ(p-1-エトキシエトキシシスチレン-p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン)の合成

重合は2Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン700ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム $7 \times 10^{-3}$ molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシシスチレン100gを添加し、1時間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。重合終了は反応溶液にメタノールを添加して行った。

【0101】次に、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、99gの白色重合体(ポリp-tert-ブトキシシスチレン)が得られた。また、膜浸透圧法により数平均分子量が $1.4 \times 10^4$ g/molであった。GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性(Mw/Mn=1.07)の高い重合体であることが確認できた。

【0102】次に、上記ポリp-tert-ブトキシシスチレン90gをアセトン900mlに溶解し、60℃で少量の濃硫酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、60gのポリマーが得られた。得られたポリマーの数平均分子量は $1.0 \times 10^4$ g/molである。また、<sup>1</sup>H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから、得られたポリマーが分子量分布の狭いポリ(ヒドロキシシスチレン)であることが確認された。

【0103】得られたポリヒドロキシシスチレン100gをジメチルホルムアミド1000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル30gを添加した。16時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、<sup>1</sup>H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化されたことが確認された。

【0104】更に、得られた部分エトキシエチル化ポリヒドロキシシスチレン50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式P<sub>01y4</sub>で示される構造を有し、<sup>1</sup>H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシエチル化率は27%、水酸基の水素原子のt-BOC化率は8%であり(P<sub>01y4</sub>)、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)は表1に示す通りであり、GPC溶出曲線は図1に示す通りである。

【0105】〔合成例5〕

単分散のポリ(p-1-エトキシプロポキシシスチレン-p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン)の合成

上記合成例4と同様にして得られたポリヒドロキシシスチレン50gをジメチルホルムアミド500mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加した後、40℃で攪拌しながらエトキシプロペニル27gを添加した。12時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、<sup>1</sup>H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子が24%エトキシプロピル化されたことが確認された。

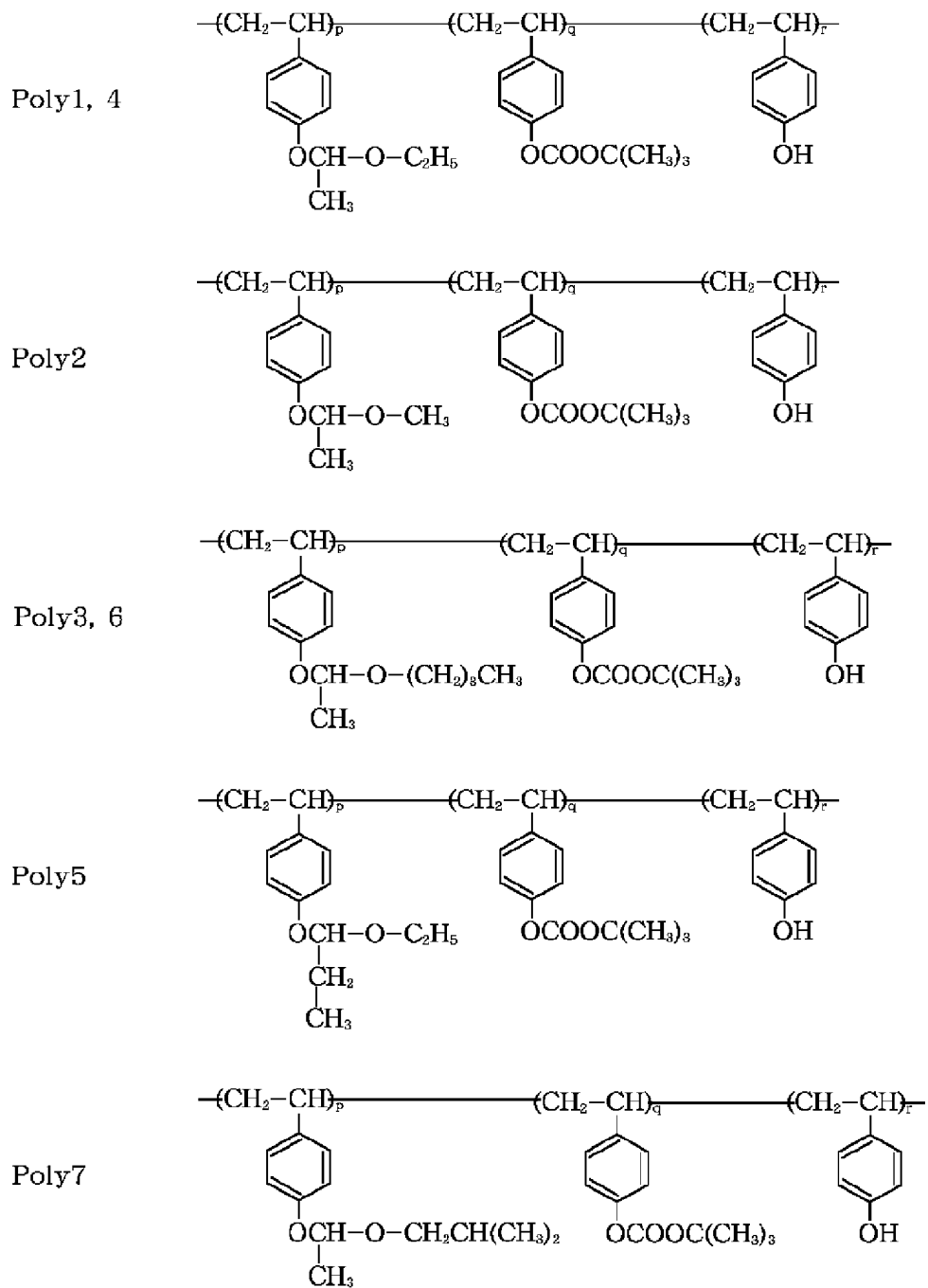
【0106】更に、得られた部分エトキシプロポキシ化ポリヒドロキシシスチレン50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル8gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式で示される構造を有し、<sup>1</sup>H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシプロピル化率は24%、t-BOC化率は11%であり(P<sub>01y5</sub>)、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)は表1に示す通りであった。

【0107】〔合成例6~16〕合成例4、5と同様な方法により下記示性式P<sub>01y6</sub>~16で示されるポリマー(P<sub>01y6</sub>~16)を得た。

【0108】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの重量平均分子量、分子量分布は表1に示す通りであった。

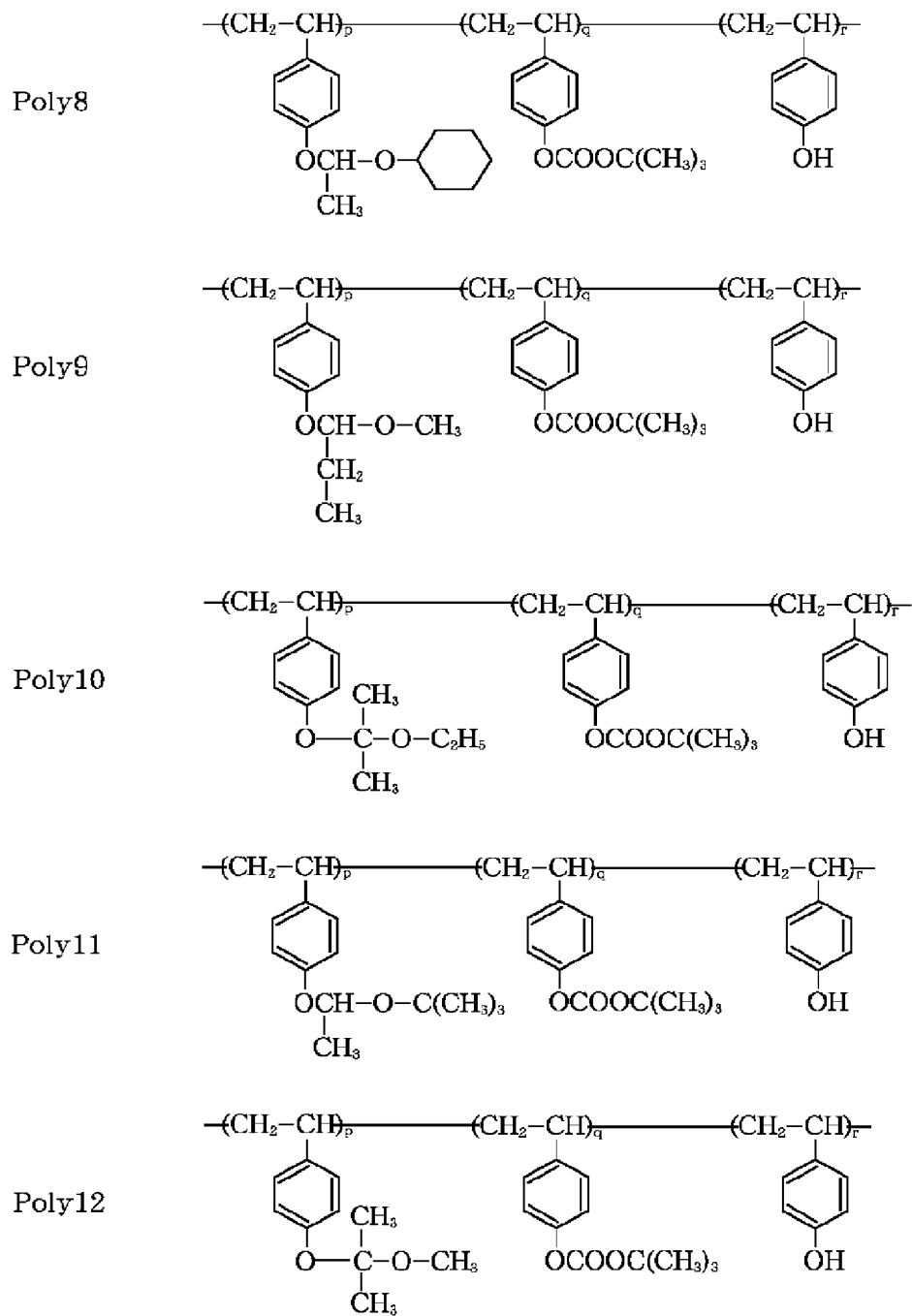
【0109】

【化23】



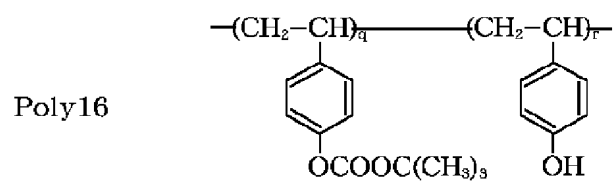
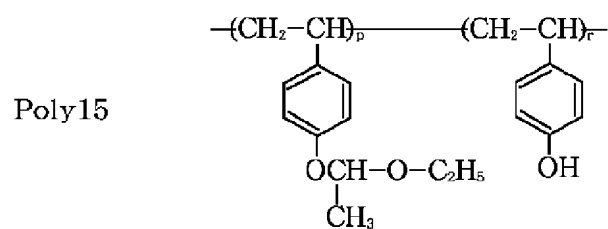
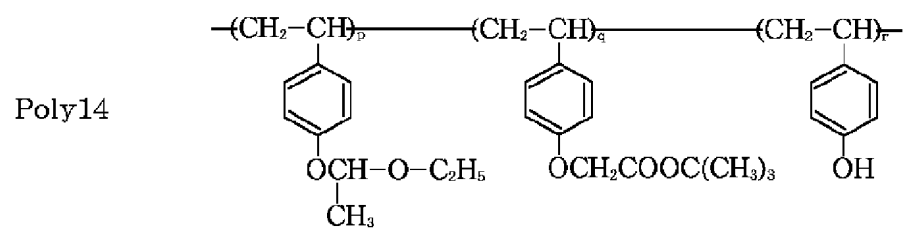
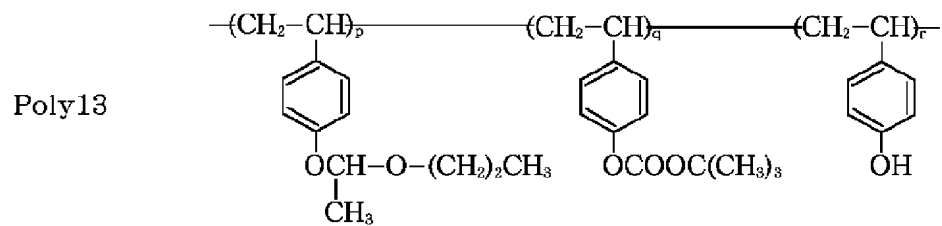
【 0 1 1 0 】

【 化 2 4 】



【 0 1 1 1 】

【 化 2 5 】



【 0 1 1 2 】

【 表 1 】

合成例	組 成 比			重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
	p	q	r		
1 Poly1	0.27	0.06	0.67	11000	2.25
2 Poly2	0.30	0.10	0.60	13500	2.10
3 Poly3	0.23	0.17	0.60	10500	1.96
4 Poly4	0.27	0.08	0.65	11500	1.08
5 Poly5	0.24	0.11	0.65	12000	1.08
6 Poly6	0.25	0.15	0.60	13500	1.10
7 Poly7	0.23	0.08	0.69	11500	1.08
8 Poly8	0.20	0.07	0.73	13600	1.10
9 Poly9	0.25	0.15	0.60	13500	1.10
10 Poly10	0.29	0.10	0.61	11300	1.09
11 Poly11	0.24	0.10	0.66	12000	1.08
12 Poly12	0.25	0.15	0.60	13500	1.10
13 Poly13	0.19	0.10	0.71	12500	1.08
14 Poly14	0.25	0.10	0.65	12300	1.08
15 Poly15	0.38	—	0.62	10500	1.09
16 Poly16	—	0.15	0.85	10300	1.08

【0113】〔実施例1～34、比較例1～4〕上記合成例で得られたポリマー1 (Poly1) からポリマー14 (Poly14) をベース樹脂として使用し、下記式(PAG1) から(PAG8) で示される酸発生剤と下記式(DRR1) から(DRR14) で示される溶解制御剤と塩基性化合物とを表2～4に示す組成でジエチレングリコールジメチルエーテル(DGLM)、乳酸エチル(EL)/ブチルアセテート(BA)、プロピレングリコールモノメチルアセテート(PGMMA)、プロピレングリコールモノエチルアセテート(PGMEA) に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2 $\mu$ mのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0114】また、比較のため、表4に示すように上記示性式(Poly15) 及び(Poly16) で示されるポリマーをベース樹脂として使用して上記と同様にレジスト液を調製した。

【0115】得られたレジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.8 $\mu$ mの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウェハーをホットプレートを用いて100℃で120秒間ベークした。これをエキシ

マレーザーステッパー(ニコン社、NSR-2005EX8A, NA=0.5)を用いて露光し、90℃で60秒ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2～4に示す。

評価方法: まず、感度(Eth)を求めた。次に0.35 $\mu$ mのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

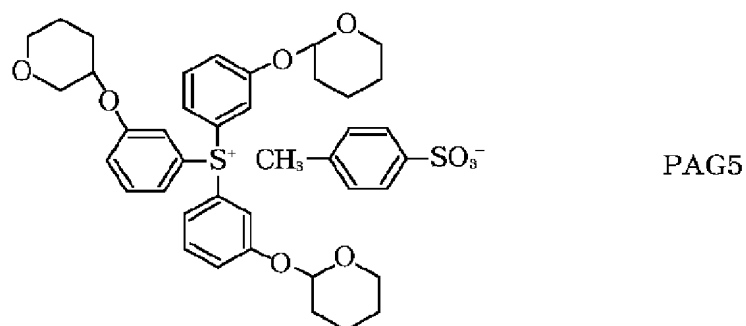
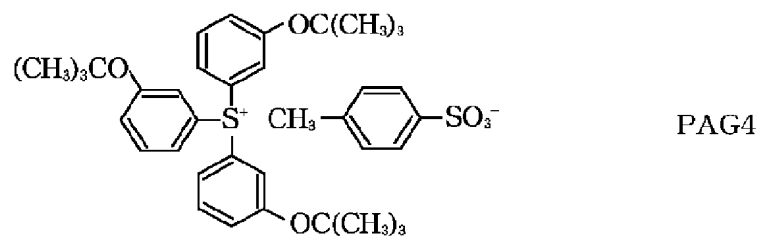
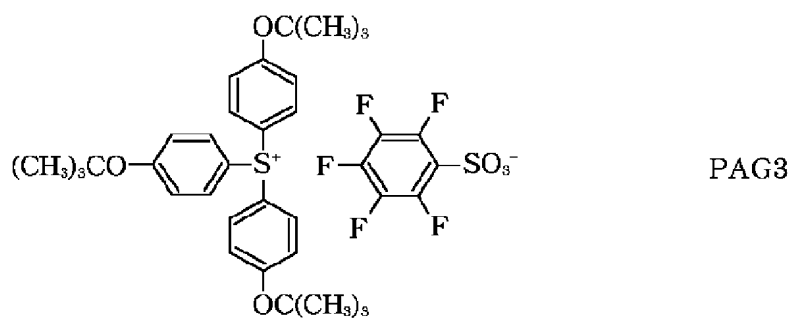
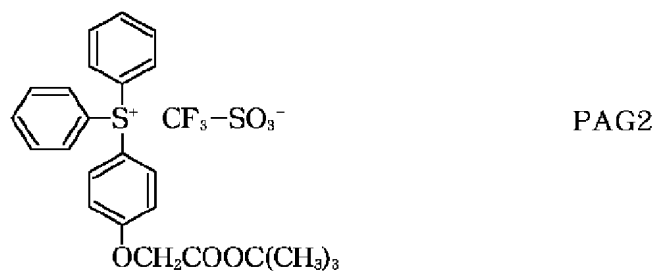
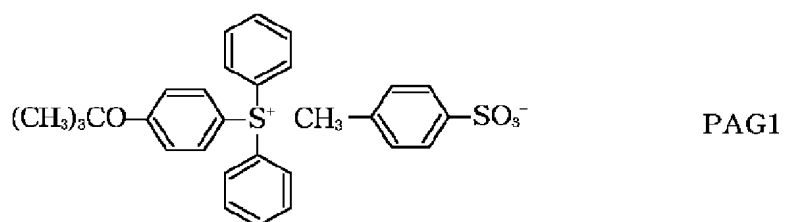
【0116】また、0.25 $\mu$ mラインアンドスペースの凹凸(エッジラフネス)を走査型電子顕微鏡にて測定した。

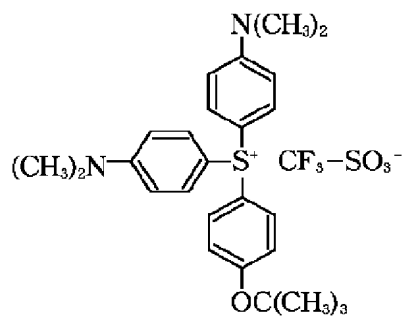
【0117】表2～4の結果より、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、高い解像力と凹凸のない(エッジラフネスの小さい)パターンを得ることが確認された。

【0118】

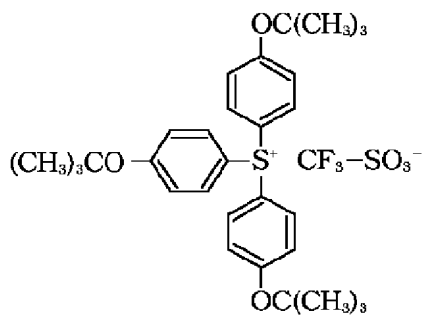
【化26】



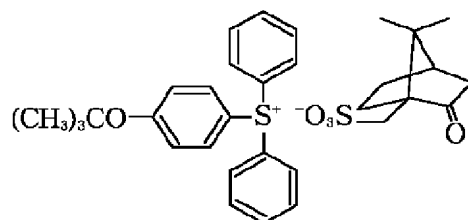




PAG6



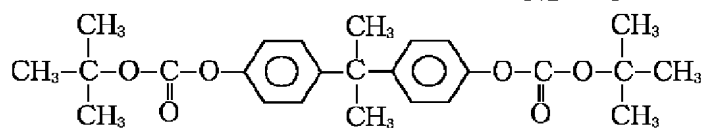
PAG7



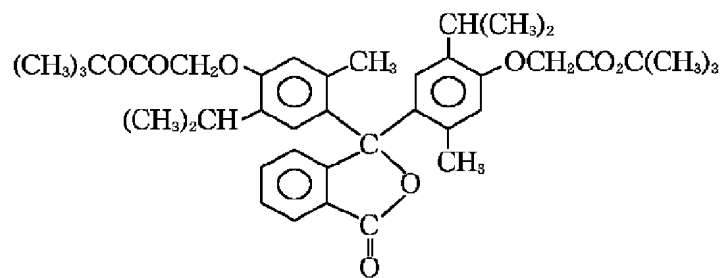
PAG8

【 0 1 2 0 】

【化28】



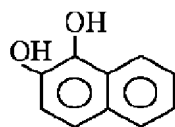
DRR1



DRR2

【 0 1 2 1 】

【化29】

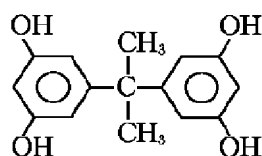


DRR3

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

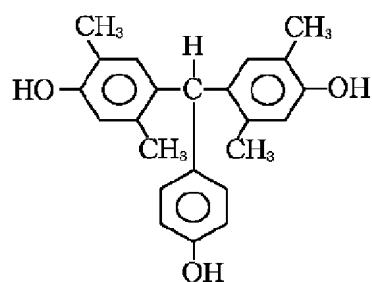


DRR4

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率75%

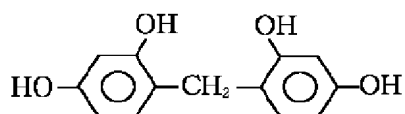


DRR5

酸不安定基：

tert-ブチル基

平均置換率33%

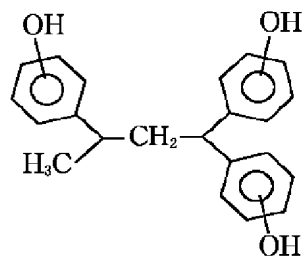


DRR6

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

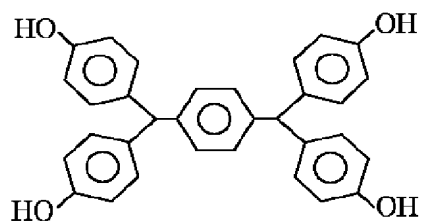


DRR7

酸不安定基：

テトラヒドロピラニル基

平均置換率66%



DRR8

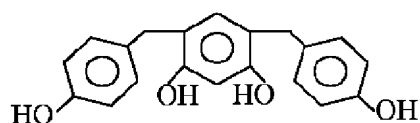
酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

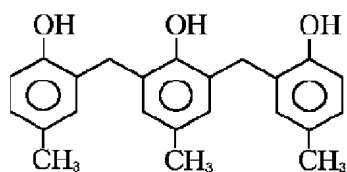
【0122】

【化30】



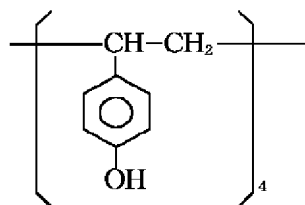
DRR9

酸不安定基：  
エトキシエチル基  
平均置換率50%



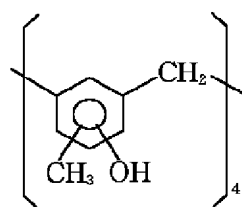
DRR10

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率33%



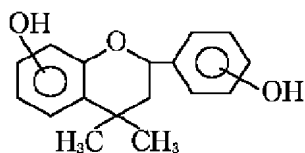
DRR11

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率50%



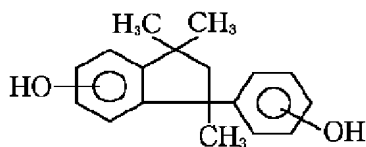
DRR12

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率50%



DRR13

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率50%



DRR14

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率50%

【0123】

【表2】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	ニッジラ フネス (nm)
	ベース 樹脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒			
1	Poly1 (80)	PAG1 (4)	—	—	PGMEA (300)	12	0.24	10
2	Poly2 (80)	PAG2 (4)	DRR2 (16)	—	PGMEA (300)	20	0.24	10
3	Poly3 (80)	PAG7 (4)	—	—	PGMEA (300)	4	0.24	12
4	Poly4 (80)	PAG1 (4)	—	—	PGMEA (300)	4	0.22	10
5	Poly5 (80)	PAG2 (4)	—	—	PGMEA (300)	4	0.22	12
6	Poly6 (80)	PAG7 (4)	—	—	DGLM (300)	8	0.22	12
7	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	EL/BA (300)	20	0.22	12
8	Poly8 (80)	PAG2 (4)	DRR3 (16)	—	PGMEA (300)	20	0.22	12
9	Poly9 (80)	PAG7 (4)	DRR4 (16)	—	DGLM (300)	8	0.22	10
10	Poly10 (80)	PAG1 (4)	DRR5 (16)	—	DGLM (300)	20	0.22	7
11	Poly11 (80)	PAG8 (4)	DRR11 (16)	—	DGLM (300)	15	0.22	7
12	Poly12 (80)	PAG1 (4)	DRR6 (16)	—	DGLM (300)	15	0.22	8
13	Poly13 (80)	PAG1 (4)	DRR7 (16)	—	DGLM (300)	8	0.22	7
14	Poly14 (80)	PAG2 (4)	DRR8 (16)	—	DGLM (300)	30	0.22	7
15	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR9 (16)	—	DGLM (300)	10	0.22	7
16	Poly4 (80)	PAG5 (4)	DRR10 (16)	—	DGLM (300)	20	0.22	7
17	Poly4 (80)	PAG6 (0.5) PAG1 (3.5)	DRR12 (16)	—	DGLM (300)	15	0.22	7
18	Poly5 (80)	PAG7 (4)	DRR13 (16)	—	DGLM (300)	8	0.22	8
19	Poly5 (80)	PAG8 (4)	DRR14 (16)	—	PGMMA (300)	10	0.22	8
20	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (16) DRR12 (4)	—	PGMMA (300)	10	0.22	8

【 0 1 2 4 】

【表3】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	エッジラフネス (nm)
	ベース樹脂	酸発生剤	溶剤 制御剤	塩基性 化合物	溶媒			
21	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	テトラエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	8
22	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	ジメチルエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	8
23	Poly6 (80)	PAG4 (4)	DRR1 (8) DRR5 (8)	テトラメチルエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
24	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR2 (8) DRR6 (8)	メチルエチルプロピルアミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	8
25	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	アニリン (0.2)	PGMEA (300)	14	0.22	7
26	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	ピペリジン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	8
27	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (8) DRR7 (8)	N-メチルピロリドン (0.2)	PGMEA (300)	12	0.22	7
28	Poly14 (80)	PAG1 (3.5) PAG6 (0.5)	DRR2 (16)	プリン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
29	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	アラニン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	9
30	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	ピリジンスルホン酸 (0.2)	PGMEA (300)	18	0.22	6
31	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	2-ヒドロキシピリジン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	6
32	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR2 (16)	2-アミノ- p-クレゾール (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	7
33	Poly4 (80)	PAG1 (4)	—	トリエタノールアミン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.20	8
34	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (8) DRR13 (8)	NN-ジメチルアセトアミド (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	8

【0125】

【表4】

比較例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	エッジラフネス (nm)
	ベース樹脂	酸発生剤	溶剤 制御剤	塩基性 化合物	溶媒			
1	Poly16 (80)	PAG1 (4)	—	—	DGLM (300)	20	0.28	20
2	Poly16 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (16)	—	DGLM (300)	28	0.28	15
3	Poly16 (80)	PAG1 (4)	—	—	DGLM (300)	12	0.26	22
4	Poly16 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (16)	—	DGLM (300)	28	0.26	18

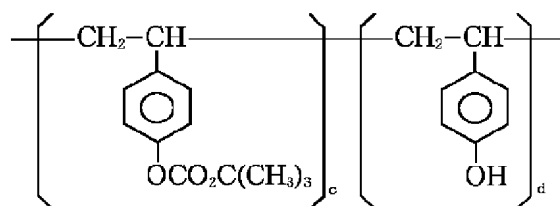
【0126】〔実施例35～69〕上記合成例で得られたポリマー1（Poly1）からポリマー14（Poly14）をベース樹脂として使用し、上記式（PAG1）から（PAG8）で示される酸発生剤と、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより得られた下記式（DRR1'）から（DRR8'）及び上記式（DRR1）から（DRR14）で示される溶剤制御剤と、塩基性化合物とを表5、6に示す組成でジエチレングリコールジメチルエーテル（DGLM）、乳酸エチル（EL）／ブチルアセテート（BA）、プロピレングリコールモノメチルアセテート（PGMMA）、プロピレングリコールモノエチルアセテート（PGMEA）に溶解してレジスト材料を調合し、更に各材料を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0127】得られたレジスト液につき上記実施例と同様に評価した。結果を表5、6に示す。

【0128】表5、6の結果より、本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料は、良好な感度、高い解像力を有し、凹凸のない（エッジラフネスの小さい）パターンを得ることができることが確認された。

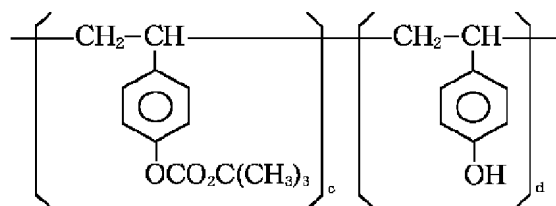
【0129】

【化31】



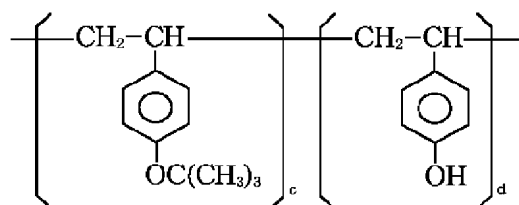
DRR1'

$c/(c+d)=0.2$   
重量平均分子量 2,500



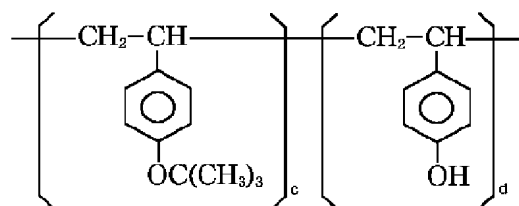
DRR2'

$c/(c+d)=0.05$   
重量平均分子量 3,000



DRR3'

$c/(c+d)=0.02$   
重量平均分子量 2,500

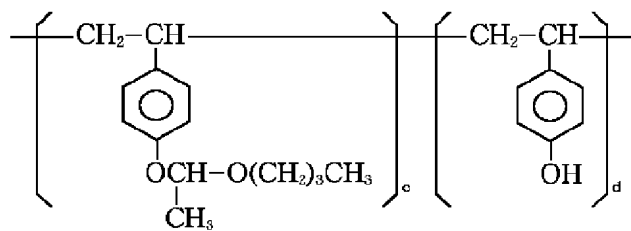


DRR4'

$c/(c+d)=0.05$   
重量平均分子量 3,000

【0130】

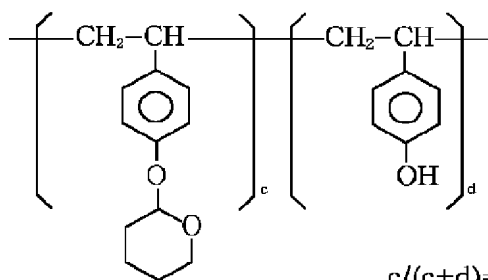
【化32】



DRR5'

$$c/(c+d)=0.3$$

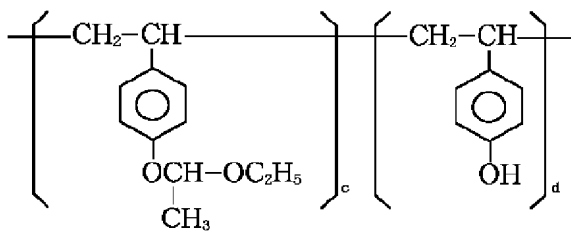
重量平均分子量 8,000



DRR6'

$$c/(c+d)=0.08$$

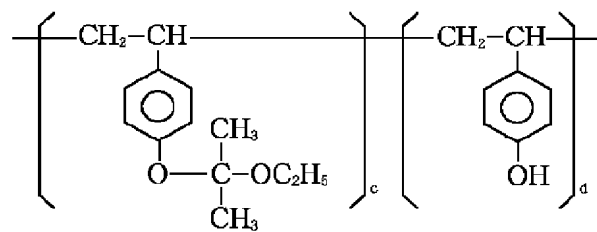
重量平均分子量 8,000



DRR7'

$$c/(c+d)=0.09$$

重量平均分子量 1,500



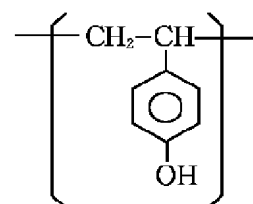
DRR8'

$$c/(c+d)=0.4$$

重量平均分子量 2,000

【 0 1 3 1 】

【 化 3 3 】



重量平均分子量 2,000

DRR9'



【0132】

【表5】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕						感 度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	エッジラ フネス (nm)
	ベース 樹 脂	酸 発 生 剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
35	Poly1 (80)	PAG1 (4)	DRR1' (4)	—	—	PGMEA (300)	10	0.24	5
36	Poly2 (80)	PAG2 (4)	DRR2' (4)	DRR1 (16)	—	PGMEA (300)	28	0.24	9
37	Poly3 (80)	PAG7 (4)	DRR3' (4)	—	—	PGMEA (300)	13	0.24	8
38	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR4' (4)	—	—	PGMEA (300)	15	0.22	8
39	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR5' (4)	—	—	PGMEA (300)	30	0.22	7
40	Poly6 (80)	PAG7 (4)	DRR6' (4)	—	—	DGLM (300)	9	0.22	9
41	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR7' (4)	DRR2 (16)	—	EL/BA (300)	30	0.22	9
42	Poly8 (80)	PAG2 (4)	DRR8' (4)	DRR3 (16)	—	PGMEA (300)	32	0.22	8
43	Poly9 (80)	PAG7 (4)	DRR1' (4)	DRR4 (16)	—	DGLM (300)	10	0.22	5
44	Poly10 (80)	PAG1 (4)	DRR2' (4)	DRR5 (16)	—	DGLM (300)	25	0.22	5
45	Poly11 (80)	PAG3 (4)	DRR3' (4)	DRR11 (16)	—	DGLM (300)	18	0.22	5
46	Poly12 (80)	PAG1 (4)	DRR4' (4)	DRR6 (16)	—	DGLM (300)	19	0.22	5
47	Poly13 (80)	PAG1 (4)	DRR5' (4)	DRR7 (16)	—	DGLM (300)	10	0.22	4
48	Poly14 (80)	PAG2 (4)	DRR6' (4)	DRR8 (16)	—	DGLM (300)	32	0.22	4
49	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR7' (4)	DRR9 (16)	—	DGLM (300)	15	0.22	5
50	Poly4 (80)	PAG5 (4)	DRR8' (4)	DRR10 (16)	—	DGLM (300)	35	0.22	5
51	Poly4 (80)	PAG1 (3.5) PAG6 (0.5)	DRR8' (4)	DRR12 (16)	—	DGLM (300)	23	0.22	5
52	Poly5 (80)	PAG7 (4)	DRR1' (4)	DRR13 (16)	—	DGLM (300)	10	0.22	5
53	Poly5 (80)	PAG8 (4)	DRR2' (4)	DRR14 (16)	—	PGMMA (300)	14	0.22	5
54	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR3' (4)	DRR1 (16) DRR12 (4)	—	PGMMA (300)	14	0.22	5

【0133】

【表6】

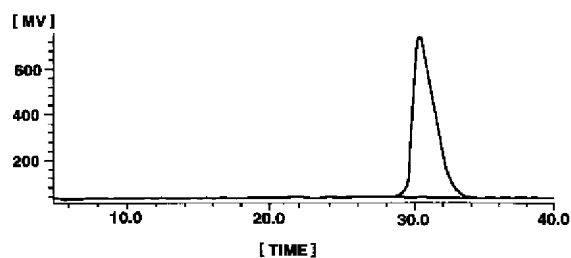
実 施 例	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					感 度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	ニッジャ フネス (nm)	
	ベース 樹 脂	酸 発 生 剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
55	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR7' (4)	—	テトラエ チレンジ アミン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
56	Poly4 (80)	PAG7 (4)	DRR7' (4)	DRR2 (16)	ジメチル エチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	6
57	Poly4 (80)	PAG1 (3.5) PAG6 (0.5)	DRR8' (4)	DRR12 (16)	テトラメチ ルエチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.22	4
58	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR8' (4)	DRR4 (16)	メチルエチ レンプロピ ルアミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	6
59	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR7' (4)	DRR2 (16)	アニリン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	6
60	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR7' (4)	DRR13 (16)	ピペリジン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	6
61	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR3' (4)	DRR2 (16)	N-メチル ピロリドン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	6
62	Poly6 (80)	PAG1 (4)	DRR3' (4)	DRR1 (16) DRR12 (4)	プリン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.22	4
63	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR7' (4)	DRR2 (16)	アラニン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
64	Poly2 (80)	PAG1 (4)	DRR7' (4)	DRR9 (16)	ピリジンス ルホン酸 (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
65	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR7' (4)	DRR9 (16)	2-ヒドロ キシピリジ ン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.20	5
66	Poly6 (80)	PAG1 (4)	DRR1' (4)	DRR2 (16)	2-アミノ p-クレ ゾール (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
67	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1' (4)	—	トリエタノ ールアミン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.20	6
68	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR8' (4)	DRR2 (16)	N,N-ジメ チルアセト アミド (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
69	Poly1 (80)	PAG1 (2)	DRR9' (8)	—	トリエタノ ールアミン (0.1)	PGMEA (300)	24	0.20	4

【図面の簡単な説明】

曲線を示すグラフである。

【図 1】 合成例 4 で得られた高分子化合物の GPC 溶出

【図 1】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平7-337901

(32)優先日 平7(1995)12月1日

(33)優先権主張国 日本( J P )

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内